

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-32542

⑤ Int. Cl.³
A 61 B 5/04
A 61 N 1/04

識別記号

庁内整理番号
7309-4C
6404-4C

③ 公開 昭和55年(1980)3月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 導電性エラストマー製導子用電極

① 特 願 昭53-105877

② 出 願 昭53(1978)8月30日

⑦ 発 明 者 鈴木紀二良
大宮市吉野町1-373-2

⑦ 発 明 者 堀向克己
上尾市原市964-7

⑦ 発 明 者 中野孝章
大宮市吉野町1-371-5

⑦ 発 明 者 今田潔
大宮市大和田町2-201-9

⑦ 発 明 者 上野進
茨城県鹿島郡波崎町矢田部9809-7

⑩ 出 願 人 信越ポリマー株式会社
東京都中央区日本橋本町4丁目11番地

⑭ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

導電性エラストマー製導子用電極

2. 特許請求の範囲

1. 導電性エラストマーよりなる導子用電極材料の表面を、 10^{-3} トル〜10トルの圧力下にプラズマ重合性を有しないガスの低温プラズマで処理してなる導電性エラストマー製導子用電極

3. 発明の詳細な説明

本発明は導電性エラストマー製導子用電極、特には脳波や心臓の活動により発生する生体起電力等の検出、患部等にパルス電圧を印加する治療法、あるいは人体に生理的刺激を与えることなどを目的とする電気機器の該導子用電極に関するものである。

一般に上記目的に使用される電気機器の導子に

は、人体の必要箇所に対して確実に電気的接触することが要求されるため、これには従来この電気的良導体粒子を分散配合したグリース、クリームあるいはペースト等の層を介して導子を皮膚に接触させる方法(実公昭40-34798号、特公昭40-8584号)、導電性粘着テープを介して接触させる方法(特公昭39-30251号)等が知られている。

しかし、このグリースなどを用いる方法では人によつて上記グリース、クリームあるいはペーストがはだ荒れ、しっしん、かぶれの原因となることがあり、また粘着テープを使用した方法では導子を取り外す際にうぶ毛の抜けを生じ、痛みを感じさせるなどの欠点がある。

かかる欠点を改善するため導子を導電性エラストマーをもつて構成し、その表面に水を付着させた、要するに導子電極体と皮膚との間に水の層を介して接触する方法もとられているが、この場合

J11017 U.S. PTO
10/075075
02/13/02

BEST AVAILABLE COPY

でも導電性エラストマー、すなわちエラストマー自体その表面が疎水性で水をはじくため、均一に導子電極を水膜で覆った状態とすることが難しく、したがってこれを微小な生体起電力を検知したり、患部に電気的刺激を与える目的の導子として使用するときは電極面全体にわたって均一な電気的接触状態が得られないという不利があつた。

本発明はこれら従来公知の導子用電極の欠点を改良した導子用電極を提供しようとするもので、これは導電性エラストマーよりなる導子用電極材料の表面を、 10^{-3} トル～10 トルの圧力下にプラズマ重合性を有しないガスの低温プラズマで処理してなる導電性エラストマー型導子用電極に関するものである。

これを説明すると、本発明で利用される導電性エラストマーよりなる導子用電極材料は、エラストマー中に導電材を均一に分散させた比抵抗10オーム・cm以下のものであり、このエラストマー

導電率が得られるに必要な量であればよく、これは一般にはエラストマー100重量部に対し2～1000重量部とされる。

上記した導電材のエラストマー中への分散配合は、通常高速回転ミキサー、リボンブレンダー、2本ロールなどを用いて行われるが、この際必要に応じ各種添加剤、例えば他の充填剤、顔料、可塑剤、あるいは硬化剤なども同時に添加配合される。

このようにして均一に配合された導電性エラストマーは、ついでプレス成形、押出成形、射出成形などにより導子電極として所望の形状に成形される。

本発明はこうして成形して得た導子用電極材料を低温プラズマで処理するのであるが、この処理方法としてはこの材料をプラズマ発生装置内にセットし、 10^{-3} トル～10 トルの圧力下においてプラズマ重合性を有しないガスの低温プラズマ

としては天然ゴム、各種合成ゴム、その他弾性を示す各種合成樹脂があげられ、合成ゴムとしてはSBR、IR、IIR、NBR、ウレタンゴム、シリコンゴムなどが、また弾性を示す合成樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などがそれぞれ例示される。

つぎに、このエラストマーに配合されるべき導電材としては鉄、銅、ニッケル、コバルト、ステンレス、鉛、金などの金属粒子、タングステンカーバイド、黒鉛粉末、炭素粉末などの非金属導電性粒子、あるいは絶縁性粒子の表面を金属メッキまたは金属コーティングしたもの、さらには炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、導電性高分子繊維などの導電性繊維が例示され、これらはその1種または2種以上組み合わせて使用できる。その添加量は導電材の種類にもよるが、目的とする

で処理すればよく、この際のプラズマ発生条件としてはたとえば13.56 MHz、10～500 Wの電力を印加すればよい。放電は有極放電、無極放電のいずれでも十分な結果が得られる。プラズマ処理時間は印加電力によつても相違するが、一般には数秒から数十分とすることで充分である。なお、このプラズマ処理は上記方法に限定されるものではなく、これにはたとえば放電周波数等として、低周波、マイクロ波などを用いることができ、プラズマ発生様式もグロー放電のほかコロナ放電、火花放電、無声放電などを選ぶことができる。また電極も外部電極のほか内部電極、コイル型など容量結合、誘導結合のいずれでもよい。なおこの低温プラズマ処理にあつては放電熱によつて導子用電極成形体に変形あるいは変質しないように、放電出力、処理時間の調整と処理物載置のプラズマ放電電極を水冷することがよい。

また、ここに使用されるプラズマ重合性を有し

ないガスとしてはヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素、亜酸化窒素、水素、塩素、塩化水素、シアン化水素などが例示され、これらのガスは単独または混合して使用される。これらガスのプラズマ発生装置内におけるガス圧力は 10^{-3} トル〜10トル（好ましくは0.01〜1トル）とすることにより目的のプラズマを良好に発生させることができる。

このようにして導子用電極材料を低温プラズマで処理すると、その処理面は処理前に比べて親水化される。このため、この親水化された導子用電極はその表面に水を付着させることによつて、均一な水膜で覆うことができ、これにより皮膚との電気的接触状態を良好なものとして使用することができるようになる。

つぎに、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、この実施例は本発明を限定するものではない。

つぎのようであつた。

試料1・・・6P

試料2・・・123°

実施例 2

ポリ塩化ビニル樹脂 TK-1000
（信越化学工業製商品名）

100重量部

DOP 90 "

Ni 金属粉末（平均粒子径60〜120 μ m）
800 "

ステアリン酸カルシウム 1 "

ジブチルスズジラウレート 1.5 "

上記導電性ポリ塩化ビニル樹脂配合組成物を160℃で5分間プレス成形し、冷却後取り出し1辺70mmの正方形断面で厚さ3mmのシートを得その比抵抗を測定したところ、値は3オーム・cmであつた。つ

ついでこの導電性ポリ塩化ビニルシートをプラズマ発生装置内にセットし、減圧下一酸化炭素ガスを通気して圧力を0.2トルに調整保持し、周波

実施例 1

メチルビニルポリシロキサン生ゴム
（ビニル基含有量0.15モル%）
100重量部

アセチレンブラック 60 "

ジクミルパーオキサイド 0.7 "

上記配合の導電性シリコンゴム組成物を170℃で5分間プレス成形を行つて、1辺が70mmの正方形断面で厚さ3mmのシートとした。つぎに、これを200℃で5時間熱処理してその比抵抗を測定したところ、値は6オーム・cmであつた。

ついで、このシートをプラズマ発生装置内にセットし、減圧下一酸化炭素ガスを通気して圧力を0.35トルに保持し、周波数13.56MHz、出力50Wの条件下で電極間に放電させシートを10分間プラズマで処理した。

このプラズマ処理したシートを試料1とし、他方このプラズマ処理を行わなかつたシートを試料2として水との接触角を測定したところ、結果は

数13.56MHz、出力75Wの条件下で電極間に放電させてプラズマを発生させ、シートを5分間プラズマで処理した。

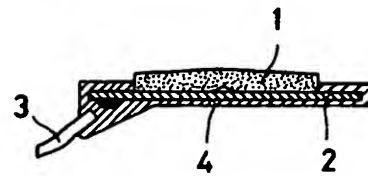
このプラズマ処理したシートを試料3とし、他方このプラズマ処理を行わなかつたシートを試料4として水との接触角を測定したところ、結果はつぎのようであつた。

試料3・・・34°

試料4・・・90°

このようにして得られたその表面が親水性化された、表面抵抗の低い導電性エラストマーはたとえば第1図、第2図に示すように所定寸法のシート状体または板状体1となし、その親水性化された一面を皮膚との接触面となし、他側面にリード線3の取付けられた通常金属で構成された電極板2と密接一体化されて導子電極とすることができ、なお、それら図における4、4'は電気絶縁材料よりなるカバー部材である。

第 1 図



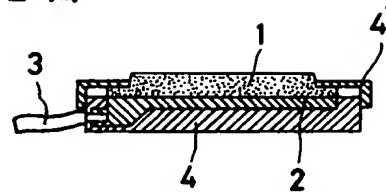
本発明の親水性化された表面をもつ導電性エラストマーの導子電極はその親水性化された表面に均一な水膜を作ることにより皮膚と完全に密着させることができるから、確実に皮膚との電氣的接触を保つことができ、接触抵抗値変化の少ないすぐれた導子用電極である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は本発明になる導子用電極を組み込んだ導子の構造断面図である。

1・・・表面親水性化された導電性エラストマー電極、2・・・電極板、3・・・リード線、4, 4'・・・電気絶縁カバー

第 2 図



(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) LAID-OPEN PATENTS GAZETTE (A)

(11) Laid-open Patent Application

No. S55-32542

(43) Laid open March 7, 1980

(51) Int.Cl. ³	Identification	Internal office
	code	filing number
A 61 B 5/04		7309-4C
A 61 N 1/04		6404-4C

Number of inventions 1
 Examination request Not yet requested
 (Total of 4 pages [in the Japanese])

(54) Electrode for conductors made from electroconductive elastomer

(21) Application No.	S53-105877
(22) Application date	August 30, 1978
(72) Inventor	K. Suzuki
	1-373-2 Yoshino-cho, Omiya-shi
(72) Inventor	K. Horimuki
	964-7 Haraichi, Kamio-shi
(72) Inventor	T. Nakano
	1-371-5 Yoshino-cho, Omiya-shi
(72) Inventor	K. Imada
	2-201-9 Owada-cho, Omiya-shi
(72) Inventor	S. Ueno

	9809-7 Yadabu, Hasaki-cho,
	Kashima-gun, Ibaraki-ken
(71) Applicant	Shin'etsu Polymer K.K.
	4-11 Nihonbashi Honcho,
	Chuo-ku, Tokyo-to
(74) Agent	Patent Attorney K. Yamamoto

Specification

1. Title of the invention

Electrode for conductors made from electroconductive elastomer

2. Scope of the patent claim

1. An electrode for conductors made from electroconductive elastomer wherein the surface of the electrode material for conductors composed of electroconductive elastomer is subjected to low-temperature plasma treatment with a non plasma-polymerizing gas at a pressure of 10^{-3} torr to 10 torr.

3. Detailed description of the invention

The present invention relates to an electrode for conductors made from electroconductive elastomer and in particular to said electrode for conductors for electrical equipment aimed at, for example, detecting the electric power and the like which is emanating from organisms generated by brainwaves and cardiac activity;

therapy which applies pulse voltage to affected parts and the like, or supplying physiological stimulation to the human body.

Generally, the conductors for electrical equipment used for the abovementioned aims must make reliable electrical contact with the human body as required, and methods whereby, for example, the conductors make contact with the skin via a layer of grease, cream, paste or the like in which particles which are good electroconductors are dispersed and compounded (Japanese examined utility model publication S40-34798, Japanese examined patent publication S40-8584), and methods whereby the conductor makes contact via electroconductive adhesive tape (Japanese examined patent publication S39-30251) are known.

However, there are disadvantages with the methods which use grease and the like, in that the abovementioned grease, cream or paste can cause rough skin, eczema or rashes in some people, and with the methods which use adhesive tape, in that when the conductors are removed, downy hair is ripped out, which is painful.

To improve upon these disadvantages, conductors have been constructed using conductive elastomer and water has been adhered to the surface thereof. In other words, methods whereby the conductor contacts the skin

via a layer of water between the conductor electrode and the skin have been employed, but in such cases too, as the surface of the electroconductive elastomer, i.e. the elastomer itself, is hydrophobic, it repels water, and so it is difficult to uniformly cover the conductor electrode with a water film. Thus, when these conductors are used for detecting faint electric power emanating from organisms or for supplying electric stimulation to affected parts, there is the disadvantage that it is not possible to achieve uniform electric contact across the entire surface of the electrode.

The present invention provides an electrode for conductors which improves upon the disadvantages of known electrodes for conductors, and relates to an electrode for conductors made from electroconductive elastomer where the surface of the electrode material for conductors composed of electroconductive elastomer is subjected to low-temperature plasma treatment with a non plasma-polymerizing gas at a pressure of 10^{-3} torr to 10 torr.

By way of explanation, the electrode material for conductors composed of electroconductive elastomer used in the present invention is such that electroconductive material is uniformly dispersed in the elastomer to a specific resistance of no more than 10 ohm·cm, and

examples of this elastomer include natural rubber, various synthetic rubbers and also various synthetic resins which exhibit elasticity. Examples of synthetic rubbers include SBR, IR, IIR, NBR, urethane rubber and silicone rubber, and examples of synthetic resins exhibiting elasticity include polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, polyvinyl acetate, ethylene/vinyl acetate copolymer, epoxy resin, polyester resin and polyamide resin.

Examples of the electroconductive material which must be compounded into the elastomer include particles of metal such as iron, copper, nickel, cobalt, stainless steel, silver and gold, non-metallic electroconductive particles such as particles of tungsten carbide, graphite particles and carbon particles, systems in which the surface of the electroconductive particles has been metal-plated or coated with metal, and electroconductive fibers such as carbon fibers, graphite fibers, metal fibers and fibers of electroconductive macromolecules, and one or a combination of two or more of these may be used. The amount added depends on the type of electroconductive material, but it should be the amount required to obtain the desired electroconductivity, and this is generally 2 to 1 000 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer.

The dispersing and combining of the electroconductive material in the elastomer described above is usually performed using a high speed rotary mixer, a ribbon blender, a double roller or the like, and various additives such as other fillers, pigments, plasticizers, curing agents and the like may also be added and compounded at this time if necessary.

The uniformly compounded electroconductive elastomer produced in this way is then molded to the desired shape as a conductor electrode by press molding, extrusion molding, injection molding or the like.

The present invention is such that the electrode material for conductors molded and produced in this way is then subjected to low-temperature plasma treatment, and in this treatment method, the material should be set within a plasma-generating device and subjected to low-temperature plasma treatment using non plasma-polymerizing gas at a pressure of 10^{-3} torr to 10 torr, and, at this time, the plasma generating conditions should be such that, for example, electric power of, 10 to 500 W 13.56 MHz is applied. Satisfactory results can be achieved with both polar and non-polar discharge. The duration of plasma treatment may differ depending on the power applied, although from several seconds to several tens of minutes is generally satisfactory. It should be noted that the plasma treatment is not

limited to the abovementioned method, and low frequencies and microwaves, for example, may be used as the discharge frequency band, and a plasma generation method other than glow discharge, such as corona discharge, spark discharge or silent discharge and the like, may be chosen. It is also possible for the electrodes to be inner electrodes, or induced coupling capacity coupling shaped as coils or the like, rather than outer electrodes. It should be noted that in order for the electrode for conductors molded not to change shape or nature as a result of the discharge heat during the low-temperature plasma treatment, the discharge output and the duration of the treatment should be adjusted and the plasma discharge electrodes positioned upon the item to be treated should be cooled with water.

Examples of non plasma-polymerizing gases which may be used include helium, neon, argon, nitrogen, nitrous oxide, hydrogen, chlorine, hydrogen chloride and hydrogen cyanide, and these gases may be used alone, or a mixture thereof may be used. Good generation of the target plasma can be achieved by making the gas pressure of the gas within the plasma generating apparatus 10^{-3} torr to 10 torr (preferably 0.01 to 1 torr).

Subjecting the electrode material for conductors to

low-temperature plasma treatment renders the treated surface more hydrophilic than it was prior to the treatment. As a result, a uniform covering of water film can be achieved by adhering water to the surface of the electrode for conductors which has been made hydrophilic, thereby allowing the electrode for conductors to be used with good electrical contact with the skin.

Next, the present invention will be described specifically by way of embodiments which are in no way limiting to the invention.

Embodiment 1

Methyl vinyl polysiloxane raw rubber (comprising 0.15 mol% of vinyl groups)	100	Parts by weight
Acetylene black	60	Parts by weight
Dicumyl peroxide	0.7	Parts by weight

The abovementioned compounded electroconductive silicone rubber composition was press-molded at 170°C for 5 minutes to form a 3 mm-thick sheet with a 70 mm-square cross-section. Next, this sheet was heat-treated at 200°C for 5 hours, and when the specific resistance thereof was measured, it was 6 ohm · cm.

Next, the sheet was set in a plasma-generating

apparatus, carbon monoxide gas was passed through at reduced pressure maintain the pressure at 0.35 torr, and the sheet was subjected to plasma treatment for 10 minutes while discharging between the electrodes under the following conditions: frequency 13.56 MHz, output 50 W.

The sheet which had been subjected to plasma treatment was denoted sample 1 and another sheet which had not been subjected to plasma treatment was denoted sample 2; when the contact angle with water was measured, the following results were obtained:

Sample 1	61°
Sample 2	123°

Embodiment 2

Polyvinyl chloride resin TK-1000 (trademark of product manufactured by Shin'etsu

Kagaku Kogyo)	100 parts by weight
DOP	90 parts by weight
Ni metal powder (average particle size 60 to 120 μ m)	800 parts by weight
Calcium stearate	1 part by weight
Dibutyltin dilaurate	1.5 parts by weight

The abovementioned electroconductive polyvinyl chloride

resin compounded composition was press-molded for 5 minutes at 160°C, and it was removed after cooling to yield a 3 mm-thick sheet with a 70 mm-square cross-section. When the specific resistance thereof was measured, it was 3 ohm · cm.

Next, the electroconductive polyvinyl chloride sheet was set in the plasma-generating apparatus, carbon monoxide gas was passed through at reduced pressure to regulate and maintain the pressure at 0.2 torr, and the sheet was subjected to plasma treatment for 5 minutes while discharging between the electrodes under the following conditions: frequency 13.56 MHz, output 75 W.

The sheet which had been subjected to plasma treatment was denoted sample 3 and another sheet which had not been subjected to plasma treatment was denoted sample 4; when the contact angle with water was measured, the following results were obtained:

Sample 3	34°
Sample 4	90°

Electroconductive elastomer the surface of which has been rendered hydrophilic and which has low surface resistance obtained in this way can be made, as shown in figures 1 and 2, into a sheet or plate 1, for example, of the desired dimensions, one side surface

which has been rendered hydrophilic becomes the surface which contacts the skin and the other side surface is adhered and integrated to the electrode plate 2 formed from a common metal attached to the lead wire 3 to form the conductor electrode. It should be noted that in the figures, 4,4' is a cover member composed of electric insulating material.

The inventive conductor electrode of electroconductive elastomer with a surface that has been rendered hydrophilic can make total contact with the skin due to the fact that a uniform water film is created on the surface thereof which has been rendered hydrophilic, and so is an excellent electrode for conductors, with little variation in contact resistance, which enables reliable electric contact with the skin to be maintained.

4. Brief description of the figures

Figures 1 and 2 are cross-sectional diagrams of the construction of the inventive electrode for conductors inserted into a conductor.

- 1 Electroconductive elastomer electrode, the surface of which has been rendered hydrophilic
- 2 Electrode plate
- 3 Lead wire
- 4,4' Electric insulating cover

Figure 1

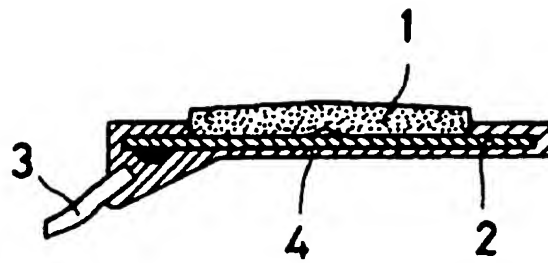


Figure 2

